

PURIFICATION OF SULFURYL FLUORIDE

Publication number: WO03066520

Publication date: 2003-08-14

Inventor: EICHER JOHANNES (DE); MAREK MATTHIAS (DE); HIRSCH LORE (DE)

Applicant: SOLVAY FLUOR & DERIVATE (DE); EICHER JOHANNES (DE); MAREK MATTHIAS (DE); HIRSCH LORE (DE)

Classification:

- **International:** **B01D53/04; C01B17/45; B01D53/04; C01B17/00;**
(IPC1-7): C01B17/45; B01D53/02

- **European:** B01D53/04; C01B17/45

Application number: WO2003EP00917 20030130

Priority number(s): DE20021004935 20020207

Also published as:

-  EP1474358 (A1)
-  US7014831 (B2)
-  US2005022664 (A1)
-  EP1474358 (A0)
-  DE10204935 (A1)

[more >>](#)

Cited documents:

-  US4950464
-  US6143269
-  DE10111302
-  DE4343689
-  US6224840

[Report a data error here](#)

Abstract of WO03066520

Depending on the way it is produced or used, sulfonyl fluoride can be contaminated with sulfur dioxide and possibly with other impurities such as sulfonyl chloride fluoride. According to the invention, sulfur dioxide and if applicable sulfonyl chloride fluoride are separated by using aluminum oxide as an adsorbing agent, whereby no activated carbon is required as an additional agent.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

This Page Blank (uspto)

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
14. August 2003 (14.08.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/066520 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C01B 17/45, B01D 53/02**

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP03/00917**

(22) Internationales Anmeldedatum:
30. Januar 2003 (30.01.2003)

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(30) Angaben zur Priorität:
102 04 935.1 7. Februar 2002 (07.02.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **SOLVAY FLUOR UND DERIVATE GMBH** [DE/DE]; Hans-Böckler-Allee 20, 30173 Hannover (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **EICHER, Johannes** [DE/DE]; Blumenstrasse 67, 74229 Oedheim (DE). **MAREK, Matthias** [DE/DE]; Am Edelberg 14, 74254 Offenau (DE). **HIRSCH, Lore** [DE/DE]; Schafgrube 9, 74177 Bad Friedrichshall (DE).

(74) Anwalt: **FISCHER, Reiner**; Solvay Pharmaceuticals GmbH, Hans-Böckler-Allee 20, 30173 Hannover (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 03/066520 A1 (54) Title: PURIFICATION OF SULFURYL FLUORIDE

(54) Bezeichnung: REINIGUNG VON SULFURYFLUORID

(57) Abstract: Depending on the way it is produced or used, sulfonyl fluoride can be contaminated with sulfur dioxide and possibly with other impurities such as sulfonyl chloride fluoride. According to the invention, sulfur dioxide and if applicable sulfonyl chloride fluoride are separated by using aluminum oxide as an adsorbing agent, whereby no activated carbon is required as an additional agent.

(57) Zusammenfassung: Herstellungs- oder anwendungsbedingt kann Sulfuryfluorid mit Schwefeldioxid und gegebenenfalls anderen Verunreinigungen wie beispielsweise Sulfonylchloridfluorid verunreinigt sein. Es wurde festgestellt, dass Aluminiumoxid als Adsorptionsmittel die Abtrennung von Schwefeldioxid und, falls enthalten, auch von Sulfonylchloridfluorid ermöglicht. Die zusätzliche Verwendung von Aktivkohle erübrigert sich dadurch.

Reinigung von Sulfurylfluorid

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von gereinigtem Sulfurylfluorid aus Sulfurylfluorid, das mit Schwefeldioxid verunreinigt ist.

Sulfurylfluorid ist ein Begasungsmittel, beispielsweise zur Anwendung in Museen. Es kann aus Schwefeldioxid, Chlor und Fluorwasserstoff über Katalysatoren hergestellt werden. Herstellungsbedingt, auch bei anderen Herstellungsverfahren, oder anwendungsbedingt, kann Schwefeldioxid als Verunreinigung enthalten sein. Es ist wünschenswert, wenn das Schwefeldioxid aus dem damit verunreinigten Sulfurylfluorid abgetrennt wird.

Das US-Patent 4,950,464 lehrt, daß Thionylfluorid, saure Bestandteile, Wasser und "bestimmte andere Verunreinigungen" mit aktiviertem Aluminiumoxid abgetrennt werden können. Mit Aktivkohle, so das genannte US-Patent, könne Schwefeldioxid, Fluorwasserstoff, chlorierte Kohlenwasserstoffe und bestimmte andere Verunreinigungen abgetrennt werden. Die Adsorptionsmittel können auch hintereinander eingesetzt werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren anzugeben, mit welchem die Reinigung von Sulfurylfluorid, welches Schwefeldioxid enthält, vereinfacht wird.

Diese Aufgabe wird durch das Verfahren der vorliegenden Erfindung gelöst.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von gereinigtem Sulfurylfluorid aus Sulfurylfluorid, welches mit Schwefeldioxid verunreinigt ist, sieht vor, daß man das mit Schwefeldioxid verunreinigte Sulfurylfluorid in einer Adsorptionsstufe mit Aluminiumoxid kontaktiert, um Schwefeldioxid abzutrennen.

Bevorzugt setzt man aktiviertes Aluminiumoxid ein.

Das Aluminiumoxid kann in beliebiger Form eingesetzt werden, beispielsweise als Granulat oder als Pulver. Es dient dazu, das Schwefeldioxid zu adsorbieren. Andere Verunreinigungen wie Thionylfluorid, saure Bestandteile, Wasser und Sulfurylchloridfluorid, sofern vorhanden, werden ebenfalls adsorbiert. Aktivkohle ist nicht notwendig, insbesondere dann nicht, wenn herstellungsbedingt keine chlorierten Kohlenwasserstoffe enthalten sind. Bevorzugt wird Aktivkohle also nicht eingesetzt, und die Verwendung einer einzigen Adsorptionsmittelsorte ist natürlich verfahrenstechnisch vorteilhaft.

Selbstverständlich kann man auch mehrere Adsorptionsstufen mit Aluminiumoxid vorsehen. Die erfindungsgemäße Reinigung unter Verwendung einer Aluminiumoxid-Adsorptionsstufe kann natürlich mit üblichen Reinigungsmaßnahmen wie Kontaktieren mit Reinigungslösungen, beispielsweise mit Wasser, schwach alkalischen Lösungen, insbesondere schwach alkalischen wäßrigen Lösungen, oder mit einer oxidativen Wäsche, beispielsweise mit einer wäßrigen Wasserstoffperoxidlösung, kombiniert werden. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform kontaktiert man das Sulfurylfluorid zunächst mit einer oxidativen Wäsche, vorzugsweise einer wäßrigen Wasserstoffperoxidlösung. Anschließend wird das derart vorbehandelte Sulfurylfluorid durch eine oder mehrere Aluminiumoxid-Adsorptionsmittelstufen geleitet.

Das Kontaktieren des Sulfurylfluorids mit Aluminiumoxid wird üblicherweise in einem Temperaturbereich von -30 °C bis +100 °C, vorzugsweise Umgebungstemperatur, und einem Druck im Bereich von 0 bis 20 bar, vorzugsweise bei Umgebungsdruck, insbesondere in der Gasphase durchgeführt.

Das erfindungsgemäße Verfahren weist den Vorteil auf, daß nur eine Sorte an Adsorptionsmittel, nämlich Aluminiumoxid, verwendet werden muß. Schwefeldioxid und andere Verunreinigungen wie beispielsweise Sulfurylchloridfluorid können zuverlässig abgetrennt werden.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung weiter erläutern, ohne sie in ihrem Umfang einzuschränken.

Allgemeines:

Das verwendete Compalox® (AN/V-850) ist ein Handelsprodukt der Firma Martinswerk GmbH, Bergheim, Deutschland. Es handelt sich um ein aktives, körniges Aluminiumoxid.

Durchschnittsanalyse:	90 Gew.-% Al_2O_3
Glühverlust:	9 Gew.-%
Porenvolumen:	0,35 cm^3/g
spezifische Oberfläche:	200 - 260 m^2/g
Standardkörnung:	5 - 10 mm
Schüttdichte:	850 kg/m^3

Beispiel 1:

SO_2F_2 -Reinigung, hoher SO_2 -Startgehalt

In ein Glasrohr mit einem Inhalt von 250 ml wurden 200 ml Compalox® eingefüllt. Durch das gefüllte Glasrohr wurden bei 20 °C und 1 bar abs. 380 g Sulfurylfluorid (SF) mit einem Gehalt von 250 ppm SO_2 hindurchgeleitet. Die Kontaktzeit betrug dabei 3 sec. Nach der Compalox®-Passage wurde ein SO_2 -

Gehalt von 100 ppm festgestellt. (Analysenmethode: GC und Dräger-Meßröhren SO₂).

Beispiel 2:

Versuchsaufbau, Versuchsverlauf, Analytik und eingesetzte Mengen wie in Beispiel 1. Der SO₂-Gehalt war zuvor in einem H₂O₂-Wäscher von 250 ppm auf 50 ppm reduziert worden.

Ergebnis:

Startwert SO₂: 50 ppm
Endwert SO₂: 32 ppm

Beispiel 3:

Großversuch, geringer SO₂-Startgehalt

In ein Stahlrohr mit einem Inhalt von 100 l wurden 85 kg Compalox® eingefüllt. Durch das gefüllte Stahlrohr wurden bei 20 °C und 1 bar abs. 418 kg Sulfurylfluorid (SF) mit einem Gehalt von 25 ppm SO₂ hindurchgeleitet. Die Kontaktzeit betrug dabei 20 sec. Nach der Compalox®-Passage wurde ein SO₂-Gehalt von 10 ppm festgestellt. (Analysenmethode: GC und Dräger-Meßröhren SO₂).

Beispiel 4:

Feinreinigung

Durch das bereits in Beispiel 3 verwendete Compalox® wurden unter den gleichen physikalischen Bedingungen weitere 527 kg SF mit einem SO₂-Gehalt von 10 bis 15 ppm geleitet. Da das eingesetzte SF aus einem laufenden SF-Prozeß stammte, wurden unterschiedliche Proben zu Beginn und bei weiterem Fortschritt der Produktionskampagne genommen. Nach der Compalox®-Passage wurden SO₂-Gehalte zwischen 2 und 8 ppm festgestellt. (Analysenmethode: GC und Dräger-Meßröhren SO₂).

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von gereinigtem SO_2F_2 aus SO_2F_2 , welches mit SO_2 verunreinigt ist, wobei man das mit SO_2 verunreinigte SO_2F_2 in einer Adsorptionsstufe mit Aluminiumoxid kontaktiert, um SO_2 abzutrennen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Adsorptionsstufe als SO_2 adsorbierendes Agens nur Aluminiumoxid enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das SO_2F_2 vor und/oder nach der Adsorptionsstufe in mindestens einer Waschstufe mit Waschflüssigkeit kontaktiert.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man das SO_2F_2 vor der Adsorptionsstufe in mindestens einer Waschstufe mit Wasser, einer schwach alkalischen Flüssigkeit oder einer oxidierenden Flüssigkeit kontaktiert.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die vor die Adsorptionsstufe geschaltete Waschstufe eine wässrige Wasserstoffperoxidlösung enthält.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das mit SO_2 verunreinigte SO_2F_2 auch SO_2FCl als Verunreinigung enthält, welches in der Adsorptionsstufe zwecks Abtrennung mit Aluminiumoxid kontaktiert wird.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Aluminiumoxid aktiviertes Aluminiumoxid ist.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das die Adsorptionsstufe verlassende SO_2F_2 einer Nachreinigung unterwirft.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/00917

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C01B17/45 B01D53/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 C01B B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 950 464 A (FUJIOKA GEORGE S ET AL) 21 August 1990 (1990-08-21) claims 1,29 ---	1-8
A	US 6 143 269 A (BORN THOMAS ET AL) 7 November 2000 (2000-11-07) abstract ---	3-5
P,A	DE 101 11 302 A (SOLVAY FLUOR & DERIVATE) 12 September 2002 (2002-09-12) claim 1 abstract ---	
A	DE 43 43 689 C (BINKER MATERIALSCHUTZ GMBH) 20 October 1994 (1994-10-20) claim 3 abstract ---	
		-/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the International filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

29 April 2003

Date of mailing of the International search report

11 06 2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patenttaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

LINDA MELIN / ELY

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/00917

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6 224 840 B1 (KIM SANG-DONE ET AL) 1 May 2001 (2001-05-01) abstract -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 03/00917

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 4950464	A	21-08-1990	JP	2935524 B2		16-08-1999
			JP	3005307 A		11-01-1991
US 6143269	A	07-11-2000	DE	19834882 A1		03-02-2000
			AT	215049 T		15-04-2002
			CN	1243803 A		09-02-2000
			DE	59901044 D1		02-05-2002
			DK	978478 T3		01-07-2002
			EP	0978478 A1		09-02-2000
			ES	2173689 T3		16-10-2002
			JP	2000063107 A		29-02-2000
			PT	978478 T		31-07-2002
DE 10111302	A	12-09-2002	DE	10111302 A1		12-09-2002
			WO	02072472 A1		19-09-2002
DE 4343689	C	20-10-1994	DE	4343689 C1		20-10-1994
US 6224840	B1	01-05-2001	KR	222918 B1		01-10-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 03/00917

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C01B17/45 B01D53/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C01B B01D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 950 464 A (FUJIOKA GEORGE S ET AL) 21. August 1990 (1990-08-21) Ansprüche 1,29 ---	1-8
A	US 6 143 269 A (BORN THOMAS ET AL) 7. November 2000 (2000-11-07) Zusammenfassung ---	3-5
P,A	DE 101 11 302 A (SOLVAY FLUOR & DERIVATE) 12. September 2002 (2002-09-12) Anspruch 1 Zusammenfassung ---	
A	DE 43 43 689 C (BINKER MATERIALSCHUTZ GMBH) 20. Oktober 1994 (1994-10-20) Anspruch 3 Zusammenfassung ---	
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

29. April 2003

11.06.2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

LINDA MELIN / ELY

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/00917

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 6 224 840 B1 (KIM SANG-DONE ET AL) 1. Mai 2001 (2001-05-01) Zusammenfassung -----	

INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/00917

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 4950464	A	21-08-1990	JP	2935524 B2		16-08-1999
			JP	3005307 A		11-01-1991
US 6143269	A	07-11-2000	DE	19834882 A1		03-02-2000
			AT	215049 T		15-04-2002
			CN	1243803 A		09-02-2000
			DE	59901044 D1		02-05-2002
			DK	978478 T3		01-07-2002
			EP	0978478 A1		09-02-2000
			ES	2173689 T3		16-10-2002
			JP	2000063107 A		29-02-2000
			PT	978478 T		31-07-2002
DE 10111302	A	12-09-2002	DE	10111302 A1		12-09-2002
			WO	02072472 A1		19-09-2002
DE 4343689	C	20-10-1994	DE	4343689 C1		20-10-1994
US 6224840	B1	01-05-2001	KR	222918 B1		01-10-1999